Derivate des Fluorons.

Einige Versuche über die Peri-Derivate des Naphtalines.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Fakultät der Universität Basel

von

SAMUEL MANSFIELD JONES

aus North Adams, Mass., U. S. A.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0133

Derivate des Fluorons.

Einige Versuche über die Peri-Derivate des Naphtalines.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Fakultät der Universität Basel

von

SAMUEL MANSFIELD JONES

aus North Adams, Mass., U. S. A.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1911.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *R. Nietzki*.

Basel, den 2. November 1910.

Prof. Dr. *Aug. Hagenbach*, Dekan.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die vorliegende Dissertation wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. *F. Kehrmann* im chemischen Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mülhausen i. E. ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Prof. Dr. *F. Kehrmann*, Prof. ord. an der Universität Lausanne, Prof. Dr. *E. Noelting*, Direktor der städtischen Chemieschule in Mülhausen i. E. und Herrn Dr. *J. Meritt Mathews*, ehemaliger Direktor der chemischen Abteilung des Institutes: Pennsylvania Museum and School of Industrial Art, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegenbrachten, und die mir stets bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

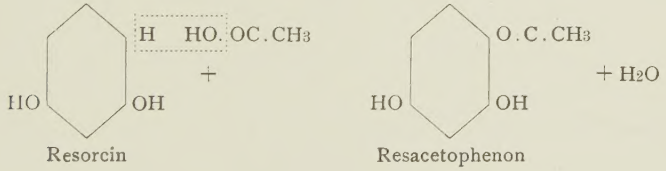
ERSTER TEIL.

Ueber Derivate des Fluorons.

Einleitung.

Die Einwirkung der Fettsäuren auf die Phenole wurde zuerst im Jahre 1881 von Nencki und Sieber[1]) eingehend studiert, und das Ergebnis ihrer Arbeit war eine Anzahl interessanter und teilweise sehr wichtiger Verbindungen.

Die obengenannten Forscher bemerkten, dass durch die Einwirkung von Fettsäuren auf die Phenole zuerst Oxyketone entstehen, indem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch einen Säurerest ersetzt wird, unter Abspaltung von einem Moleküle Wasser. So zum Beispiel erhielten sie durch Zusammenschmelzen von Resorcin, Eisessig und Chlorzink einen Körper, welchen sie Resaceto-phenon nannten und der nach folgender Gleichung entsteht:



Dieser Körper ist in reinem Zustande fast farblos; wenn man aber die Schmelze von Resorcin, Eisessig und Chlorzink über eine

[1]) Journal für praktische Chemie (2) 23, 54.

gewisse Temperatur erhitzt, so nimmt sie eine stark rote Färbung an unter Farbstoffbildung. Unter anderen erhielten Nencki und Sieber zwei schön krystallisierte Farbstoffe, welche sie Res-aceteïn und Acet-fluoresceïn nannten, und deren Bildung sie durch die folgenden Reaktionen zu erklären suchten:

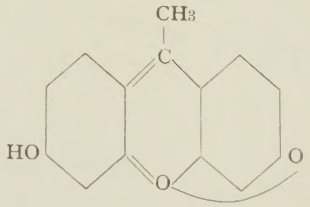
1) $\underset{\text{Eisessig}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Resorcin}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{Resacetophenon}}{C_8H_8O_3} + H_2O$

2) $\underset{\text{Resacetophenon}}{(C_8H_8O_3)_2} = \underset{\text{Resaceteïn}}{C_{16}H_{12}O_4} + {}_2H_2O$

3) $\underset{\text{Resacetophenon}}{(C_8H_8O_3)_3} = \underset{\text{Acet-Fluoresceïn}}{C_{24}H_{18}O_5} + {}_3H_2O + O$

Nencki und Sieber haben das Res-aceteïn ziemlich eingehend studiert; die Reindarstellung des Acet-fluoresceïns war mit so grossen Verlusten verbunden, dass sie es nur spurenweise bekommen konnten und infolgedessen ihre Untersuchung aufgaben.

Herr Prof. F. Kehrmann vermutete, dass das sogenannte Acet-fluoresceïn zu der Reihe der Fluoronfarbstoffe gehöre und ich habe auf seine Veranlassung das Studium desselben unternommen. Das Ergebnis meiner Arbeit in dieser Richtung war, dass die Formel, welche Nencki und Sieber diesem Körper erteilt haben, unrichtig ist, und dass er in der Tat ein methylierter Fluoronfarbstoff ist. Es ist mir ferner gelungen festzustellen, dass das sogenannte Acet-aldehyd-oxy-fluoron, welches von Möhlau und Koch[1]) beschrieben worden ist, mit dem Acet-fluoresceïn von Nencki und Sieber identisch ist und dass es die folgende Konstitution besitzt:



Ich werde in dieser Arbeit weder die Nomenklatur von Nencki und Sieber, noch die von Möhlau und Koch anwenden, sondern ich

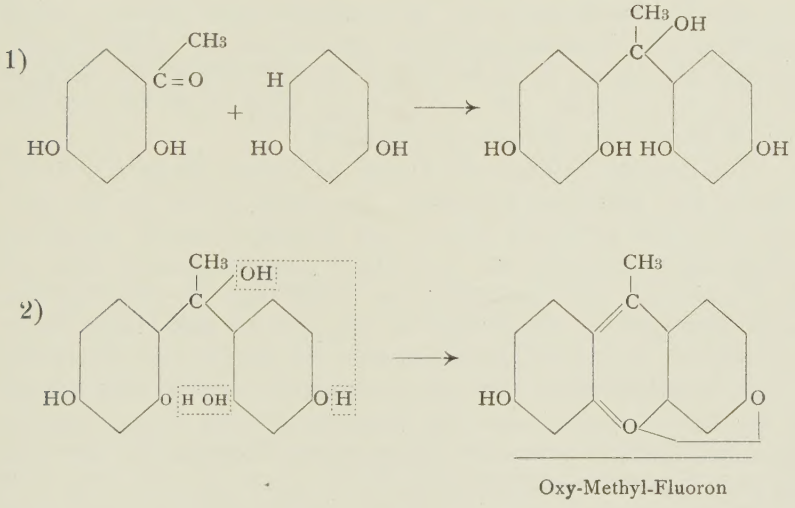
[1]) R. Möhlau und P. Koch, Ber. d. D. Chem. Ges. 27,2887 (1894).

werde den Körper aus Zweckmässigkeitsgründen und der Einfachheit halber nach dem Vorschlage von Kehrmann und Dengler [1]) Methyl-Oxy-Fluoron benennen.

Wegen der geringen Menge Oxy-Methyl-Fluoron, welche man nach den Vorschriften von Nencki und Sieber erhält, war es nötig, ein neues Verfahren zu finden, wodurch grössere Mengen Substanz erhalten werden könnten, um dieses einem eingehenden Studium zugänglich zu machen.

Ich habe dieses erreicht durch Zusammenschmelzen von einem Moleküle Resacetophenon, einem Molelküe Resorcin und Zinn-tetrachlorid als wasserentziehendes Mittel.

Das Zinn-tetra-chlorid ist von besonders günstiger Wirkung, denn es liefert eine sehr gute Ausbeute und gibt gleichzeitig ein schön krystallisiertes Zinn-Doppelsalz, aus welchem die freie Base leicht abgeschieden werden kann; dies hat auch die spätere Reinigung bedeutend erleichtert. Die Bildung des Oxy-Methyl-Fluorons aus einem Moleküle Res-aceto-phenon und einem Moleküle Resorcin verläuft in folgender Weise:



Oxy-Methyl-Fluoron

Nachdem ich festgestellt hatte, dass »Acet-fluorescein« in die Fluoronreihe gehört, erschien es mir wünschenswert, den einfachsten

[1]) F. Kehrmann und O. Dengler, Ber. d. D. Chem. Ges. 41,3440 (1908).

Vertreter — das Oxy-Fluoron — dieser Farbstoff-Klasse zu studieren und seine Eigenschaften mit denjenigen des Methyl-Fluorons und eventuell mit den Eigenschaften der Farbstoffe der Fluoresceïn-Reihe zu vergleichen.

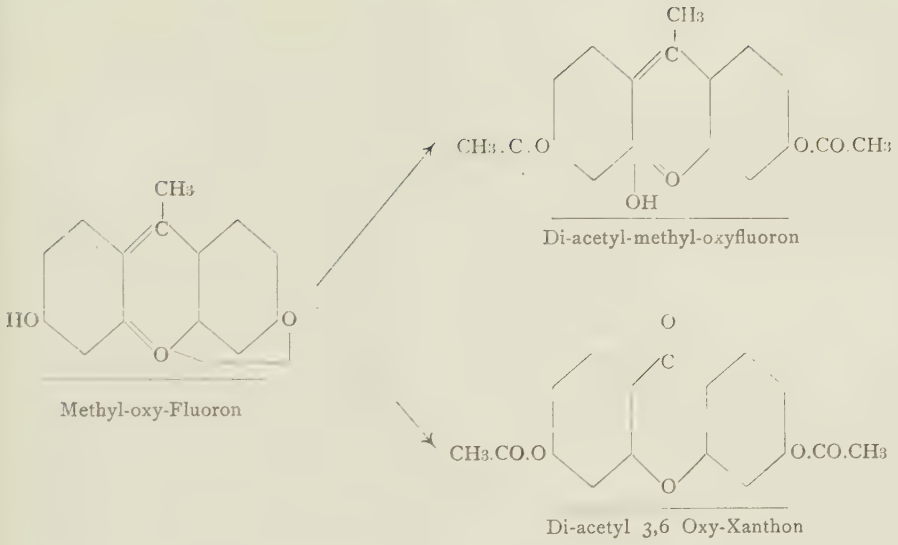
Das Oxy-Fluoron soll schon von Möhlau und Koch[1]) aus Formaldehyd und Resorcin dargestellt worden sein; aber trotz wiederholter Versuche habe ich diesen Farbstoff nach der angegebenen Methode nicht erhalten können und ich neige infolgedessen zu der Ansicht, dass die obengenannten Forscher diese Verbindung nicht in Händen gehabt haben. Dies scheint auch aus den schlecht stimmenden Resultaten ihrer Analysen hervorzugehen.

Es ist mir endlich gelungen, auch die Stammsubstanz, das Oxyfluoron, welche bis jetzt unbekannt war, aus dem Methyl-oxy-fluoron in krystallisiertem Zustande darzustellen und zwar durch einen glücklichen Zufall. Bei dem Studium des Methyl-oxy-fluorons habe ich unter anderem das Acetyl-derivat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natron-acetat dargestellt; obwohl ich nun das Reactionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Benzol krystallinisch erhalten habe, war es nicht einheitlich, sondern es bestand aus einem Gemisch von zwei verschiedenen krystallisierten Produkten. Auf chemischem Wege konnte ich sie nicht trennen, denn die zwei Arten Krystalle hatten dieselbe Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, jedoch auf mechanischem Wege habe ich eine genügende Menge zur Untersuchung isoliert.

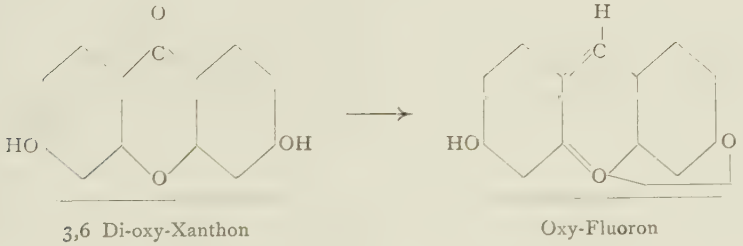
Das Gemisch bestand aus langen hell-gelben Nadeln, und aus ebenfalls gelb gefärbten Körnchen. Um festzustellen, ob die zwei Arten Krystalle etwa ein mono- und di-Acetyl-Derivat derselben Verbindung waren, habe ich sie verseift und festgestellt, dass die eine Verbindung, ein Acetyl-Derivat des Methyl-Oxy-Fluorons, die andere hingegen ein Acetyl-Derivat des, von Richard Meyer schon dargestellten, 3,6 Di-Oxy-Xanthons war. Ich werde die Arbeitsweise in dem experimentellen Teile näher auseinander setzen. Hier möchte ich nur kurz erwähnen, dass das Xanthon entsteht durch Wegoxidieren der Methyl Gruppe des Methyl-Oxy-Fluorons, wie aus dem folgenden Schema ersichtlich ist :

---

[1]) R. Möhlau und P. Koch, Ber. d. D. Chem. Ges. 27,2887 (1894).



Die Struktur des Di-acetyl-methyl-oxy-fluorons werde ich später in dem experimentellen Teil näher begründen. Es soll nur kurz erwähnt werden, dass das Oxy-fluoron aus dem 3,6 Di-Oxy-Xanthon durch Reduktion mit Natrium-Amalgam in reinem Zustande erhalten werden konnte.



Das 3,6 Di-oxy-Xanthon ist ein sehr interessanter Körper und da er eine wichtige Rolle in dieser Arbeit spielt, möchte ich hier dieses Produkt etwas näher betrachten.

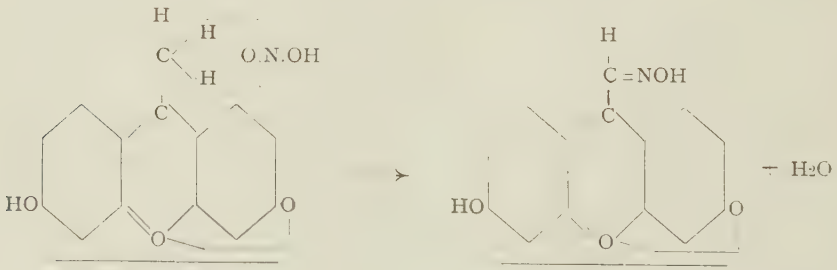
Es wurde zuerst von A. Bistrzycki und Kostanecki[1]) schon im Jahre 1885 beschrieben. Diese Forscher haben es dargestellt durch Erhitzen von einem Teil Resorcylsäure mit anderthalb Teilen Eis-

[1]) Ber. d. D Chem. Ges. 18, 1986.

essig. Sie erhielten es aber auf diese Art nur spurenweise, denn die Hauptmenge des Reaktionsproduktes besteht aus Iso-euxanthon oder 1,6 Di-Oxy-Xanthon; das 3,6 Di-Oxy-Xanthon war in so geringer Menge vorhanden, dass es nicht zur Analyse ausreichte.

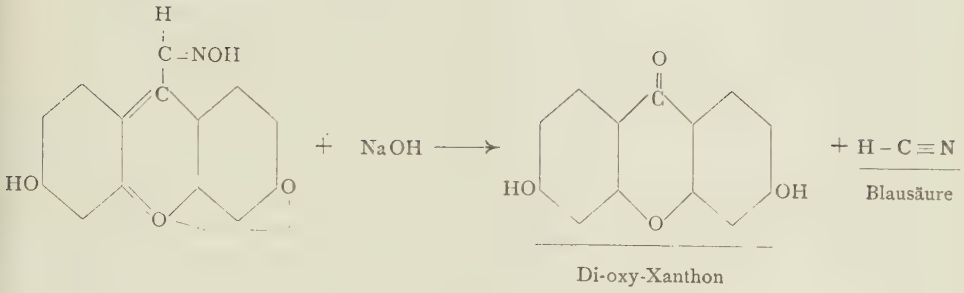
Hiernach wurde es von Richard Meyer[1]) erhalten als Nebenprodukt bei der Alkalischmelze des Fluorescëin-chlorids. Aus dem zuerst entstehenden Di-para-tetra-oxy-benzophenon kann es unter Ringschliessung durch blosses Erhitzen über seinem Schmelzpunkt, oder auch durch Zusammenschmelzen mit Chlorzink erhalten werden. Das 3,6 Di-Oxy-Xanthon war genanntem Forscher von grossem Interesse wegen seines damaligen Studiums der Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution. Er war jedoch gezwungen, die Versuche aufzugeben infolge der grossen Schwierigkeiten, mit welchen die Reindarstellung verbunden war. Die Eigenschaften der Verbindung hat Richard Meyer jedoch sehr gründlich studiert und er liess keinen Zweifel über die Konstitution. Die von R. Meyer dem 3,6 Di-oxy-Xanthon zugeteilten Eigenschaften konnte ich in jeder Hinsicht bestätigt finden. Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln, welche mit konzentrierter H_2SO_4 ein gelbes Salz geben. In Alkalien gelöst, zeigt das Xanthon eine ausserordentlich starke blau-violette Fluoreszenz, welche sehr charakteristisch ist.

Obwohl die oben beschriebene Methode vielleicht eine genügende Menge Xanthon zum Studium des Oxy-Fluorons hätte liefern können, war es mir doch wünschenswert, eine neue Arbeitsweise zu finden, durch welche die Ausbeute gesteigert werden konnte. Ich habe infolgedessen ein Verfahren ausgearbeitet, welches ungefähr 85% des Xanthons liefert. Es beruht auf der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Methyl-oxy-fluoron und zwar nach folgenden beiden Gleichungen:



Methyl-oxy-Fluoron — Iso-nitroso-methyl-oxy-fluoron

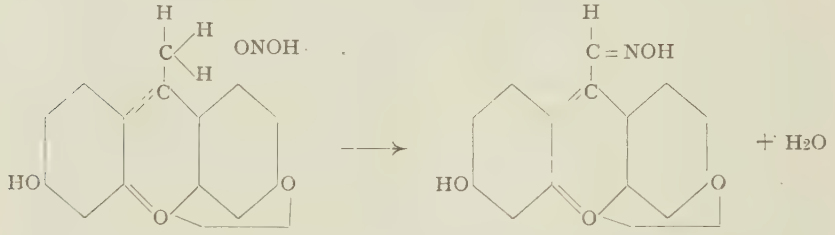
[1]) Richard Meyer und Conzetti. B. d. Chem. Ges. 30, 971.



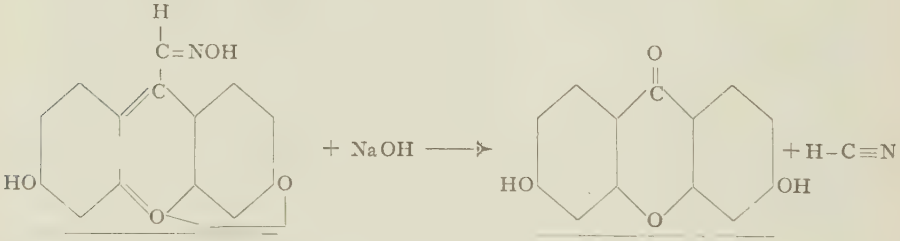
Wie aus dieser Gleichung ersichtlich ist, greift die salpetrige Säure in die Methylgruppe ein. Die Gruppe $-C\cdot CH_3$ scheint in diesen Verbindungen sehr unbeständig zu sein und geht sehr leicht durch Oxydation in die C=O Gruppe über. Lässt man eine alkalische Lösung des Methyl-oxy-fluorons längere Zeit an der Luft stehen, so verschwindet nach und nach die charakteristische grüne Fluoreszenz und die Lösung nimmt eine schmutzig-blaue Fluoreszenz an. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht hier das 3,6 Di-Oxi-Xanthon direkt, aber es entstehen auch allerlei Nebenprodukte dabei und die Reaktion kann deswegen zur Darstellung der reinen Verbindung nicht gebraucht werden. Weder Phenylfluoron noch Oxy-Fluoron reagieren mit salpetriger Säure, weil die dazu notwendige an $-C=$ gebundene Methylgruppe fehlt.

Die Reaktion der salpetrigen Säure verläuft besonders glatt und liefert eine ausgezeichnete Ausbeute. Löst man nämlich ein wenig Methyl-oxy-fluoron in Eisessig auf, und gibt eine Spur Natriumnitrit hinzu, so tritt sofort eine intensive Farbenänderung ein, indem die vorher orange gefärbte Lösung eine blut-rote Farbe annimmt. Macht man die Lösung alkalisch mit Natronlauge, so findet man, dass die charakteristische moos-grüne Fluoreszenz des Methyl-oxy-fluorons vollständig verschwunden ist und dass die Lösung nun eine violett-rote Farbe besitzt. Reinigt man das Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Eisessig, so erhält man es in grossen grün-metallglänzenden Blättern. Die Lösung in Natrium Bicarbonat hat in der Kälte eine schön rot-violette Farbe mit prachtvoller, roter Fluoreszenz. Wenn man dieselbe erhitzt oder falls man Ammoniak oder Natronlauge selbst in der Kälte anwendet, so verschwindet momentan die rot-violette Farbe, die Lösung wird farblos und nimmt die bekannte Xanthon-Fluoreszenz an.

Die Reaktion verläuft offenbar in der folgenden Weise. Die salpetrige Säure greift in die Methylgruppe des Methyl-oxy-fluorons ein, unter Abspaltung eines Moleküles Wasser.

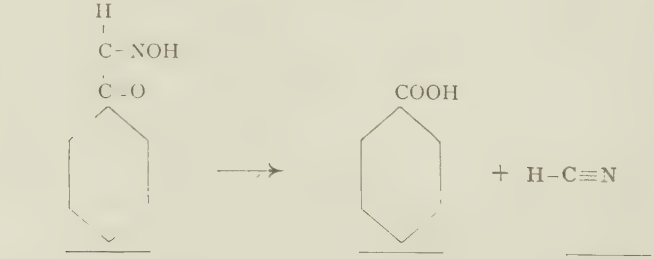


Wenn man diese Verbindung mit konzentrierter Natronlauge behandelt, so wird Blausäure fast quantitativ abgespalten, wie ich experimentell feststellen konnte. Der Sauerstoff der Iso-nitroso-Gruppe lagert sich an das Kohlenstoffatom an, und das Wasserstoffatom wandert zum Sauerstoff, welcher sich in Stellung 4 befindet. Gleichzeitig wird die Brücke zwischen den beiden Sauerstoffatomen gesprengt und die Chinoidstruktur verschwindet.



Iso-nitroso-methyloxy-fluoron — 3,6 Di-oxy-fluoron

Der Vorgang entspricht der Spaltung des Iso-nitroso-acetophenons in Blausäure und Benzoësäure,

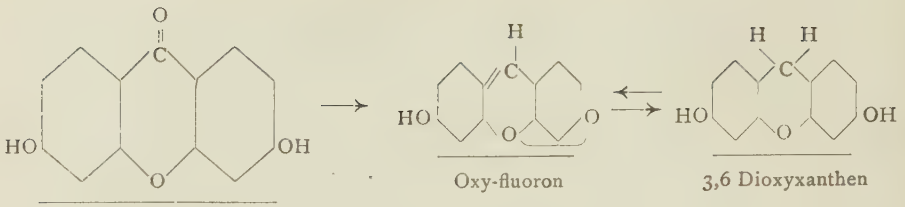


Iso-nitroso-acetophenon — Benzoësäure — Blausäure

Er scheint mir von grosser theoretischer Wichtigkeit zu sein, weil er beweist, dass die Gruppe =C–CH=NOH des Iso-nitroso-acetophenons auch im Iso-nitroso-derivat des Methyl-oxy-fluorons enthalten ist, mit andern Worten, dass dieser Körper eine chinoide Konstitution besitzen muss. Der Umstand ferner, dass Oxy-Methyl-fluoron sich gegenüber salpetriger Säure wie Aceton verhält, beweist ganz das gleiche. Ob es Ortho- oder Para-chinoide Konstitution ist, lässt sich durch diese Reaktion nicht entscheiden, aber hiernach scheint mir die Carbonium-Theorie bei diesen Verbindungen sehr unwahrscheinlich zu sein.

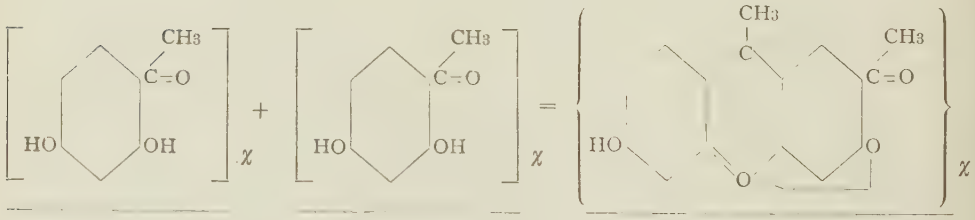
Die Farbenveränderungen, welche bei der Iso-nitroso-Reaktion eintreten, sind sehr interessant und infolgedessen möchte ich sie hier kurz erwähnen. Das Oxy-Methylfluoron gibt mit Salzsäure und Schwefelsäure rein gelbe Salze. Die alkalische Lösung ist ebenfalls rein gelb und fluoresziert äusserst intensiv grün. Durch Einführung der Iso-nitroso-Gruppe in die Methyl-Gruppe wird die Farbe beträchtlich vertieft. Mit Mineralsäuren gibt das Iso-nitroso-derivat orange gefärbte Salze; die Sodalösung ist rot-violett und zeigt eine zart-rote Fluoreszenz, welche etwas an jene des Eosins erinnert. Behandelt man diese Auflösung in Soda mit Natronlauge, so verschwindet die rot-violette Farbe augenblicklich, und die Lösung wird farblos, unter Verschwinden der Chinoidstruktur, indem das 3,6 Di-oxy-Xanthon gebildet wird.

Wie schon im Jahre 1885 A. Bistrzycki und Kostanecki fanden, lässt sich das 3,6 Di-oxy-Xanthon vermittelst Natrium-Amalgam reduzieren und gibt dabei eine Lösung, welche grün fluoresziert. Auch Richard Meyer hat dieselbe Beobachtung gemacht. Dieser Forscher ist noch weiter gegangen uud hat vermutet, dass der durch Reduktion des Xanthons erhaltene Körper mit dem Oxy-fluoron identisch sei. Diese Vermutung von Meyer ist vollständig richtig, wie ich in dem experimentellen Teil beweisen will. Die Reduktion bietet jedoch ziemlich grosse Schwierigkeiten, besonders wenn man mit grösseren Mengen Substanz arbeitet, und es bedarf besonderer Vorsichtsmassregeln. Die Reduktion mit Natrium-Amalgam geht leicht zu weit und man erhält als Endprodukt 3,6 Di-oxy-Xanthen, welche man nachher zu Oxy-Fluoron zurück oxydieren muss.



3,6 Di-Oxy-Xanthon — Oxy-fluoron — 3,6 Dioxyxanthen

Eine experimentelle Untersuchung des Res-acetins hätte mich in dieser Arbeit zu weit geführt, aber ich bin trotzdem fest überzeugt, dass auch dieser Farbstoff in die Fluoronreihe gehört. Ich möchte auch behaupten, dass die Formel $C_{16}H_{12}O_4$, welche Nencki und Sieber ihm zugeschrieben haben, ebenfalls unrichtig ist. Der Schwerlöslichkeit des Resaceteïns in den meisten Lösungsmitteln entspricht nicht ein niedrigeres Molekülargewicht wie das des Methyl-oxy-fluoron, sondern ein viel höheres. Es scheint mir ganz gut möglich, dass das Resacetëïn vielleicht ein Polymerisations-Produkt ist und, wegen der grossen Ähnlichkeit seiner Eigenschaften mit denjenigen des Methyl-oxy-fluorons glaube ich, dass es auch eine sehr analoge Zusammensetzung besitzt. Es könnte zum Beispiel folgenderweise aus zwei Molekülen Res-acetophenon entstehen:



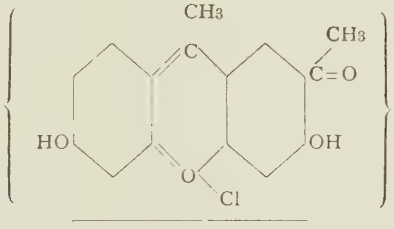
Resacetophenon — Resacetophenon — Resaceteïn

Die Annahme der obigen Konstitution ist keineswegs eine willkürliche, sondern die dafür berechneten Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen ausgezeichnet mit den Zahlen, welche Nencki und Sieber für diese Verbindung gefunden haben.

C gefunden (Nencki und Sieber) .	71,71%
C für obige Formel berechnet .	71,64%
Unterschied	0,07%

H gefunden (Nencki und Sieber) .	4,83%
H (berechnet)	4,48%
Unterschied	0,35%

Ein weiterer Beweis dafür, dass das Resaceteïn eine Oxonium-Verbindung sein dürfte, liegt in seinen Salz bildenden Eigenschaften. Nencki und Sieber haben seinerzeit gefunden, dass es gut krystallisierte Chlorhydrate und Sulfate gibt, welche sie auch analysiert haben. Das Chlorid könnte zum Beispiel die folgende Konstitution haben:

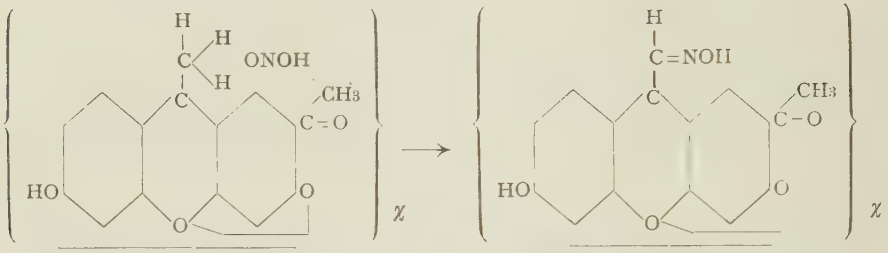


Resaceteïn-Chlorhydrat

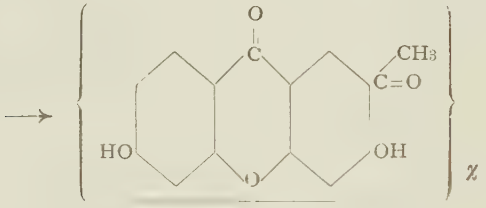
Cl gefunden (Nencki und Sieber) .	11,6%
Cl berechnet nach obiger Formel .	11,6%
Unterschied	00,0%

Das Resaceteïn gibt auch aller Wahrscheinlichkeit nach die Iso-nitroso-Reaktion, nur sind in diesem Fall die Farbenveränderungen nicht so auffallend als beim Methyl-oxy-fluoron, denn das Resaceteïn hat selbst eine rot-violette Farbe in alkalischer Lösung. Die Versuche in dieser Richtung wurden nur qualitativ angestellt, jedoch habe ich bemerkt, dass durch Behandlung mit starken Alkalien der Iso-nitroso-Körper stark zersetzt wird. In diesem Fall wäre auch keine Xanthon-Fluoreszenz zu erwarten, weil durch die $-C=\overset{CH_3}{O}$

Gruppe die Fluoreszenz verhindert sein würde. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich folgendermassen:



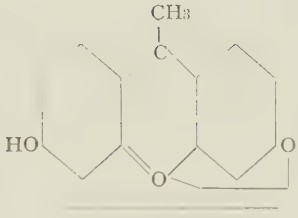
Resaceteïn — Iso-nitroso-resaceteïn



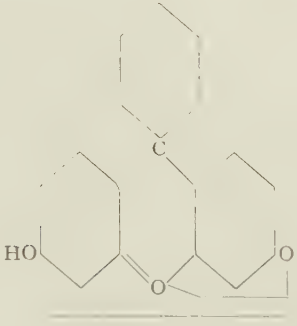
Acetyl, 3,6 Hydroxy-Xanthon

Wie man sehen kann, würde man ein bis jetzt unbekanntes Xanthon erhalten, welches jedoch wegen sterischer Hinderung nicht fluoresziert. Das Resaceteïin enthält eine Ketongruppe, denn es liefert mit Hydroxylamin ein krystallisiertes Kondensationsprodukt.

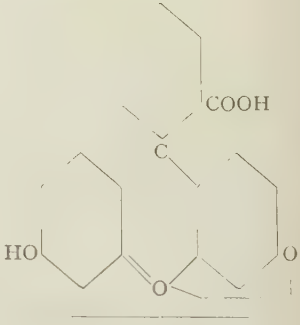
Zum Schluss möchte ich noch kurz einige Worte über das Molekülargewicht der Fluoron- und Fluoresceïnfarbstoffe sagen.



Methyl-oxy-fluoron



Resorcin-benzeïn



Fluoresceïn

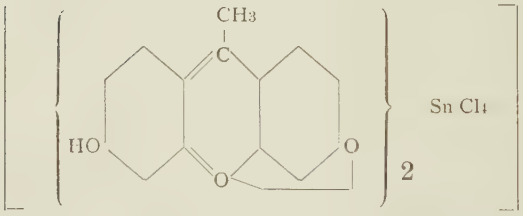
Vor kurzer Zeit hat H. von Liebig[1]) aus den Resultaten seiner Untersuchungen über Fluorescein und Resorceïnbenzin den Schluss gezogen, dass diese Körper vierfach molekülar seien. Seine Erfahrungen bezüglich der von ihm gefundenen Zusammensetzungsverhältnisse der Salze und sonstigen Derivate haben ihn dazu geführt. Da mit Rücksicht auf die Eigenschaften dieser Substanzen ein so hohes Molekülargewicht sehr unwahrscheinlich schien, und da ich im Besitz grösserer Mengen von ganz reinem Oxy-Methyl-Fluoron, Resorceïnbenzin und Fluorescein war, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Kehrmann Molekülargewichtsbestimmungen vermittelst der Gefrierpunktserniedrigung in Phenollösung gemacht und wie erwartet, habe ich in jedem Fall die einfache Molekülargrösse gefunden.

[1]) Naturforscherversammlung in Salzburg. Annalen der Chemie 372. Band.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ueber Derivate des Fluorons.

Oxy-Methyl-Fluoron-Zinn Doppel-Salz.



Methyl-oxy-fluoron Zinn-Doppel-Salz

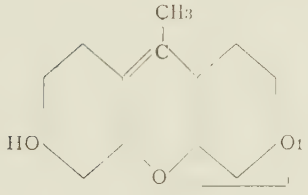
Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, habe ich eine neue Darstellungsmethode gefunden, welche über 20% reines Oxy-Methyl-Fluoron liefert. Anstatt von Resorcin, Eisessig und Zink-Chlorid auszugehen, wie Nencki und Sieber beschrieben haben, habe ich Resacetophenon als Ausgangsmaterial gewählt. Es wurden ein Gewichtsteil desselben mit 0,8 Gewichtsteilen Resorcin und zwei Gewichtsteilen Zinn Tetra-Chloryd als wasserentziehendes Mittel, ungefähr sechs Stunden auf 160°—180° im Ölbad erhitzt. Die Schmelze färbt sich bald rot, und eine lebhafte Gasentwickelung findet statt, welche aber nach fünf bis sechs Stunden fast ganz aufhört.

Ist die Schmelze halb fest geworden, und scheiden sich beim Auflösen einer Probe in der Wärme nach dem Erkaltenlassen

Krystalle ab, so kann die Reaktion als beendigt betrachtet werden. Hierauf giesst man in den noch heissen Porzellanbecher, in welchem die Schmelze gemacht war, so viel Eisessig hinein, dass alles vollständig in Lösung geht. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus. Dieser wird abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig und zuletzt mit Aether gut nachgewaschen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man grosse rote Körnchen mit blauem Metallglanz. Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

Angewandte Substanz	0,3875 gr
Gefundenes Sno	0,0740 „
Gefundenes Sn	0,0582 „
Ber. Sn für obige Formel	Gef.
15.03 %	15.02 %

Oxy-Methyl-Fluoron.



Aus dem Zinn Doppel-Salz konnte die Base in ganz reinem Zustande und mit fast quantitativer Ausbeute erhalten werden auf sehr einfache Weise. Ich habe es in der nötigen Menge eines Gemisches von zwei Teilen 96 % Alkohol und ein Teil Wasser unter Zusatz von der berechneten Menge Natrium Acetat aufgelöst und zwei bis drei Minuten gekocht. Hierdurch wird die Base in Freiheit gestzt und das Zinn in Form von Zinnhydroxid ausgefällt. Die Lösung wird heiss durch ein Faltenfilter filtriert, welches zuerst mit Alkohol angefeuchtet wurde, und der Niederschlag mit wenig verdünntem 2 T. Alkohol, 1 T. Wasser heiss nachgewaschen. Beim Abkühlen des Filtrates scheiden sich sofort grosse blau bis grün metallglänzende dünne Tafeln aus. Sie gehen beim Reiben in ziegelrotes Pulver über. In Wasser sind sie in der Kälte fast un-

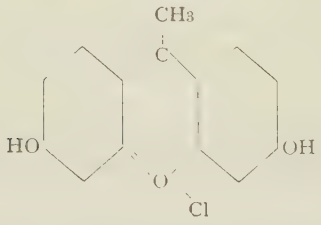
löslich, in der Hitze etwas löslich mit gold-gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz; in Alkohol und Aether sehr leicht löslich mit gelber Farbe und sehr starker grüner Fluoreszenz. In verdünnten Laugen und in Ammoniak löst sich die Substanz mit ähnlicher Farbe wie Fluorescein; ganz schwache Lösungen erscheinen hellgelb, etwas stärkere orangegelb und sehr konzentrirte dunkelorange gefärbt. Die Fluoreszenz ist die gleiche wie bei alkalischen Fluoresceïnlösungen. Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 229° unter Dunkelfärbung zu sintern, schmilzt völlig bei 238° unter starkem Aufblähen und Zersetzung.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete gepulverte Base verwandt.

Angewandte Substanz	0,1209 gr
Gefundenes CO_2	0,3289 „
Gefundenes H_{20}	0,0495 „

Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gef.
C = 74,33	74,19
H = 4,42	4,59

Oxy-Methyl-Fluoron-Chlorhydrat.



Dieses Salz wurde aus den alkoholischen Mutterlaugen zurückgewonnen; letztere wurden mit Salzsäure stark angesäuert und auf ein kleines Volumen auf dem Sandbad abdestilliert, wobei sich dunkelrote Krystalle ausscheiden. Sie sind manchmal durch Verunreinigungen stark dunkel gefärbt, so dass die Farbe bisweilen dunkelbraun erscheint. Das rohe und dunkelgefärbte Produkt wurde zunächst in ziemlich viel heissem Wasser aufgelöst, die Lösung einige Minuten gekocht, stark abgekühlt und von dem ausgeschiedenen Schmutz durch ein Faltenfilter abfiltriert.

Die klare hellgelbe Lösung wurde mit soviel Salzsäure versetzt, dass sich die Verbindung als ein gelbes Pulver ausschied. Dasselbe wurde abgesaugt, mit kaltem HCl haltigem Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert und zwar in der folgenden Weise:

Der noch nasse Niederschlag wurde in einem Kolben, welcher mit einem gut passenden Korkstopfen versehen war, mit sehr wenig Alkohol gut durchgeschüttelt, um die Substanz fein zu verteilen, und darauf gelinde erhitzt, aber nicht so stark, dass die Substanz in Lösung ging. Das ungelöste Material wurde durch diese Behandlung vollständig krystallinisch. Die Krystalle wurden heiss abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert; es bildet lange metallglänzende Nadeln, welche sich im Wasser, nur wenig und unter partieller Hydrolyse, leichter in verdünntem, siedendem Alkohol mit rein gelber Farbe lösen. Die Substanz muss im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, denn sie verliert bei 100° einen Teil ihrer Salzsäure, wie ich experimentell festgestellt habe.

0,3418 gr gaben 0,1876 Ag Cl.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_3Cl$.	Gef.
Cl. 13,52	13,55

Reaktionen des Oxy-Methyl-Fluorons.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und blau-grüner Fluoreszenz; Wasser bewirkt keine Änderung der Nüance.

Chloroplatinat. Löst man ein wenig reines Oxy-Methyl-Fluoron-Chlorhydrat in der Wärme in Wasser auf und gibt man eine paar Tropfen Platinchlorwasserstoff zu der heissen Lösung, so fällt das Chlorplatinat in zitronengelben Kryställchen aus, welche sich beim Stehen in der Flüssigkeit in lange Nadeln verwandeln.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz verhält sich ebenso.

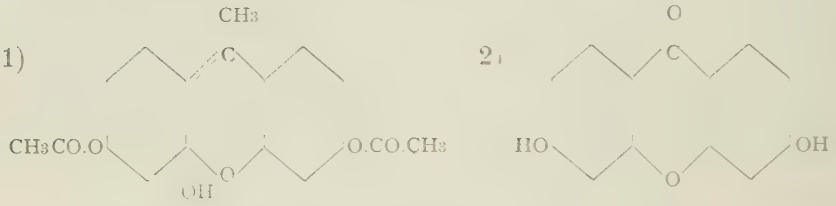
Jodid. Setzt man eine gesättigte Jodkalium-Lösung zu einer heissen wässrigen Lösung des Chlorids hinzu, so scheiden sich beim Abkühlen grosse orangerote Blätter aus, welche Metallglanz besitzen.

Das Bromid verhält sich ebenso, orangerote Kryställchen.

Das Silbersalz fällt aus einer mit $AgNO_3$ versetzten Lösung des Methyl-Oxy fluorons in verdünntem Ammoniak durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure als ziegelrotes, in Wasser unlösliches Pulver aus.

Pikrat, zitrongelber Niederschlag, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Einwirkung von (Essigsäure-Anhydrid) und Natrium-Acetat auf Oxy-Methyl-Fluoren.



Die Acetylierung des Oxy-Methyl-fluorons wurde folgendermassen ausgeführt. Das krystallisierte Produkt wurde in einem Kolben mit ungefähr halb so viel wasserfreiem Natriumacetat wie angewandte Substanz zusammengebracht, mit Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis alles in Lösung ging. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt einige Stunden stehen gelassen und dann in kaltes Wasser gegossen, um das Essigsäurenanhydrid zu zerstören. Die Substanz scheidet sich in Form eines braunen krystallinischen Niederschlages aus. Die dunkle Farbe rührt jedoch nicht von der Substanz her, sondern von anhaftenden Nebenprodukten, welche durch Umkrystallisieren aus Benzol der im Vakuum getrockneten Substanz entfernt werden.

Der Körper wurde in möglichst wenig Benzol aufgelöst und heiss filtriert; beim Abkühlen scheidet sich ein hellgelbes krystallinisches Pulver aus. Ich unterwarf das so erhaltene Produkt der Analyse, bekam aber bei drei Verbrennungen keine guten oder selbst annähernde Zahlen. Bei Gelegenheit eines ähnlichen Versuches die Substanz weiter zu reinigen, gelang es mir die Ursache

dieser falschen Resultate aufzufinden. Es zeigte sich bald, dass das Reaktionsprodukt nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern darstellte.

Ich liess zufälligerweise eine heisse verdünnte Benzollösung des Reaktionsproduktes einige Tage stehen; während des langsamen Verdunstens des Lösungsmittels bildeten sich zwei Arten Krystalle, welche so gross und gut ausgebildet waren, dass ich sie sehr leicht durch Auslesen trennen konnte. Wegen der ziemlich gleichen Löslichkeit der zwei Verbindungen in allen Lösungsmitteln gelang es mir auf keine Weise die Trennung auf chemischem Wege vorzunehmen.

Das Gemisch bestand aus dicken schwefelgelben Prismen und feinen, fast farblosen Nadeln. Durch Verseifen der ersteren erhielt ich die bekannte moosgrüne Fluoreszenz des Oxy-Methyl-Fluorons beim Versetzen mit Natronlauge, ein Beweis, dass dieselben ein wahres Acetylderivat des Oxy-Methyl-Fluorons waren. Die Krystalle der zweiten Art jedoch gaben bei der Verseifung und nachherigem Zusatz von Natronlauge nicht die grüne Fluoreszenz, sondern eine farblose Lösung mit einer zarten violett-blauen Fluoreszenz. Diese Substanz konnte keine Acetylderivat des ursprünglichen Körpers sein.

Das Produkt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle gereinigt. Hell-gelbe Prismen S.-P. 200°. Wegen der intensiv schwefelgelben Farbe dieses Körpers glaube ich ihm die Chinolformel I geben zu können statt der rein benzoïden Carbinolformol.

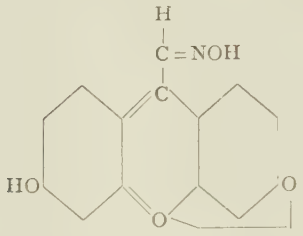
Die fast farblosen Nadeln schmelzen bei 204° (Meyer und Conzetti 202°) und sind im übrigen identisch mit 3,6 Di-aceto-Xanthon. Durch Erwärmen mit verdünnten Laugen gehen sie farblos in Lösung mit prächtig violett-blauer, sehr starker Fluorescenz. Säuert man dann mit verdünnter Essigsäure an, so krystallisiert Di-oxy-Xanthon in langen farblosen Nadeln aus, welche sich oberhalb 350° zersetzen Die Analyse des Acetylderivates des Oxy-Methyl-Fluoron gab folgende Zahlen:

0,2210 gr gaben 0,5345 CO_2 und 0,0887 H_2O

Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$	Gef.
C 65,85 %	65,97 %
H 4,88 %	4,43 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxy-Methyl-Fluoron.

Iso-nitroso-oxy-methyl-fluoron.



Zur Darstellung dieses Körpers geht man am zweckmässigsten von reinem Oxy-Methyl-Fluoron aus. Dieses wird in so viel 50prozentigem Eisessig in der Hitze gelöst, bis beim Abkühlen der Lösung keine Substanz mehr ausfällt. Ein Überschuss an Lösungsmittel ist möglichst zu vermeiden. Zu der stark abgekühlten Lösung wird Natriumnitrit zugegeben. Momentan wird die anfangs orangerote Lösung intensiv dunkelrot und bei genügender Konzentration scheidet sich ein dunkelroter undeutlich krystallinischer Niederschlag des Iso-nitroso-oxy-methyl-fluoron aus. Dieser wird abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen. Aus siedendem Eisessig krystallisiert die Verbindung in dunkelschwarzroten metallisch grün glänzenden dicken Prismen, welche in der Nähe von 200° unter starker Zersetzung schmelzen.

Soda und Ammoniak erzeugen anfangs dieselbe Lösung, jedoch in diesem Fall nur vorübergehend. Die Farbe und auch die rote Fluoreszenz verschwinden sehr schnell, selbst in der Kälte und momentan durch gelindes Erwärmen, indem gleichzeitig die charakteristische blau-violette Fluoreszenz auftritt. Mit starken Mineralsäuren entstehen dunkelrote Salze. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in dicker Schicht gelblichrot, in dünner Schicht rosa gefärbt und wird durch Zusatz von Wasser etwas blaustichiger.

Das im Vakuum getrocknete Iso-nitroso-derivat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Elementar-Analyse.

0,1561 gr gaben 0,3751 gr CO_2 und 0,563 H_{20}

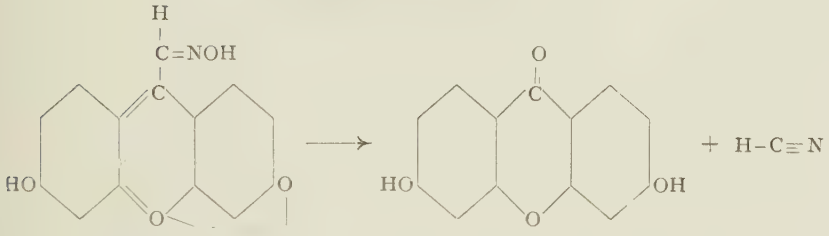
Berechnet für	Gefunden
$C_{14} H_9 NO_4$	
C = 65,88%	C = 65,53%
H = 3,53%	H = 4,00%

Stickstoff-Bestimmung.

0,2706 gr gaben 10,3 Cc feuchtes Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N = 5,49%	5,50%

Blausäure-Bestimmung.



Ich habe in der Einleitung schon erwähnt, dass beim Behandeln des Iso-nitroso-Körpers mit konzentrierter Natronlauge Blausäure abgespalten wird und man 3,6 Di-Oxy-Xanthon erhält. Die quantitative Bestimmung der Blausäure wurde folgendermassen ausgeführt: In einem kurzhalsigen Destillierkolben von ungefähr 300 ccm Inhalt wurden zirka 0,3 gr des Iso-nitroso-Körpers in Wasser suspendiert und eine Lösung von reiner konzentrierter Natronlauge zugegeben. Die Substanz wird hierdurch selbst in der Kälte aufgelöst und es tritt ein deutlicher Farbenumschlag ein, indem die violette Färbung, mit welcher sich die Substanz auflöst, sofort verschwindet. Man erhält eine vollkommen farblose Lösung des 3,6 Di-oxy-Xanthon, welches mit der charakteristischen violettblauen Farbe fluoresziert.

Der Destillierkolben wird dann mit einem durchbohrten gut passenden Gummistopfen versehen, in welchen ein kleiner Tropftrichter hineinpasst. In dem Tropftrichter befindet sich eine 10prozentige Lösung reiner Schwefelsäure. Es ist sehr zweckmässig, den Tropftrichter folgendermassen zu füllen: Man taucht das Ende des

Rohres in die Schwefelsäure hinein und saugt die Säure an, bis sie in den obern Teil des Trichters gelangt. Nun wird der Hahn zugeschlossen und der übrige Teil kann wie gewöhnlich gefüllt werden. Dadurch, dass das untere Rohr vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist, kann keine Blausäure auf diesem Wege verloren gehen. Der Destillierkolben wird dann mit einem Liebigkühler vermittelst eines gut passenden Gummistopfens verbunden; am untern Ende des Kühlers befindet sich ein Vorstoss, welcher in eine Silbernitratlösung hineintaucht.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat überall gut schliesst, lässt man die Schwefelsäure in den Destillierkolben tropfenweise hineinfliessen, bis ein kleiner Überschuss an Säure vorhanden ist. Dieses ist sehr leicht am Verschwinden der Fluoreszenz zu erkennen. Wenn die Schwefelsäure in Berührung mit der konzentrierten Natronlauge kommt, wird natürlich eine bedeutende Menge Wärme frei und zwar genügend, dass es ausreicht, die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Blausäure grösstenteils überzutreiben. Man muss hier gut dafür sorgen, dass das Wasser im Kühler kalt genug ist, um die Blausäure zu kondensieren. Diese wird in der Silbernitratlösung in Form von Cyansilber aufgefangen.

Um etwa an den Wandungen des innern Rohres des Kühlers anhaftende Blausäure in die Silbernitratlösung überzuführen, wurde der Kolben auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt und eine Zeitlang destilliert. Hierdurch werden die letzten Teile Blausäure in der Silbernitratlösung gesammelt.

Das Cyansilber wurde dann auf einem zum konstanten Gewicht getrockneten Faltenfilter gesammelt, mit Wasser gut nachgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Zunahme des Gewichtes entspricht dem gefundenen Cyansilber. Das Resultat dreier Bestimmungen, obwohl nicht ganz quantitativ, war jedoch ziemlich befriedigend, denn bei derartigen Umsetzungen kann man schwerlich tadellos stimmende Zahlen erwarten, wegen der nur relativen Beständigkeit der Blausäure.

Angewandte Substanz	0,3218 gr
Gef. Ag CN	0,1286 gr

Berechnet für den Spaltungsverlauf	Gefunden
10,59%	7,76%

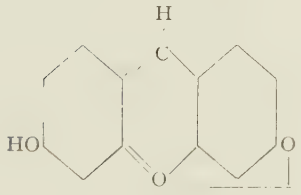
Bestimmung des 3,6 Di-Oxy-Xanthons.

Zur weiteren Bestätigung der Konstitution des Iso-nitroso-Körpers wurde eine quantitative Bestimmung des 3,6 Di-Oxy-Xanthon unternommen. Beim Abkühlen der Flüssigkeit im Destillierkolben scheidet sich das Xanthon in Form eines weissen Niederschlages aus. Um sicher zu sein, dass demselben kein Sulfat beigemengt war, wurde es mit verdünnter Natronlauge noch einmal in das Natriumsalz verwandelt und daraus durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure die Verbindung in Freiheit gesetzt. Diese wurde auf einem zu konstantem Gewicht getrockneten Faltenfilter gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich dem gefundenen Di-Oxy-Xanthon.

Angewandte Substanz	0,3208 gr
Gef. Xanthon	0,2816 gr

Berechnet für den Spaltungsverlauf	Gefunden
89,41%	87,78%

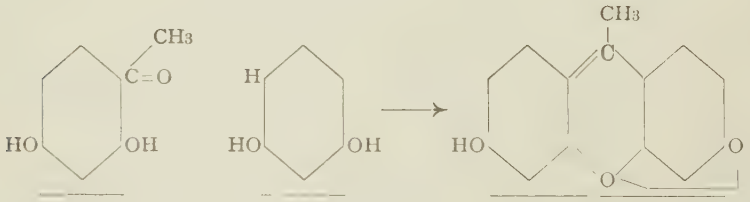
Oxy-Fluoron.



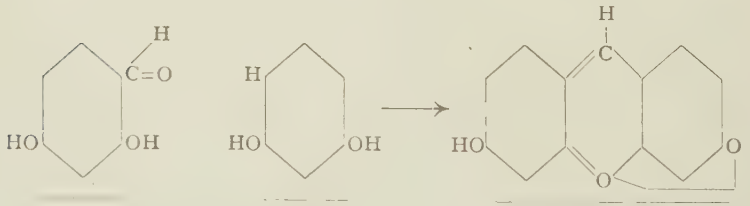
Ich habe versucht, nach den Angaben von Möhlau und Koch, aus Resorcin und Formaldehyd das Oxy-Fluoron rein darzustellen, aber ohne Erfolg. Ferner habe ich versucht, durch das in der Einleitung schon erwähnte Eisessig-Verfahren die Verbindung aus Resorcin und Formaldehyd zu erhalten; dieser Versuch aber führte ebenfalls nicht zum Ziele. In der Hoffnung, dass die Reaktion glatter gehen würde bei Benützung von wasserfreiem Formaldehyd, habe ich grössere Mengen Tri-oxy-methylen dargestellt, indem ich Formaldehyd einige Tage in einer Vakuumglocke über konzentrierter Schwefelsäure habe stehen lassen. Das Tri-oxy-methylen ist ein weisses Pulver,

und nach der Art seiner Darstellung kann es keine Feuchtigkeit enthalten. Ich habe den Versuch mit Resorcin und Tri-oxy-methylen unter denselben Bedingungen wie bei Formaldehyd wiederholt. Es tritt hier, wie auch in den andern Fällen, eine lebhafte Reaktion ein, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zugibt. Die Lösung wird schön rot, zeigt aber trotz aller Vorsichtsmassregeln grosse Neigung, harzig zu werden und gibt kein Fluoron. Die Reaktion verläuft offenbar nach einer anderen Richtung unter Bildung eines komplizierten Polymerisationsproduktes.

Weil ich auf so glatte Weise das Oxy-Methyl-Fluoron durch Zusammenschmelzen von einem Moleküle Res-aceto-phenon und einem Moleküle Resorcin bekommen hatte, versuchte ich zum einfachen Oxy-Fluoron zu gelangen durch Kondensation von einem Moleküle Resorcylaldehyd mit einem Moleküle Resorcin, wie es die nachfolgenden Gleichungen zeigen:

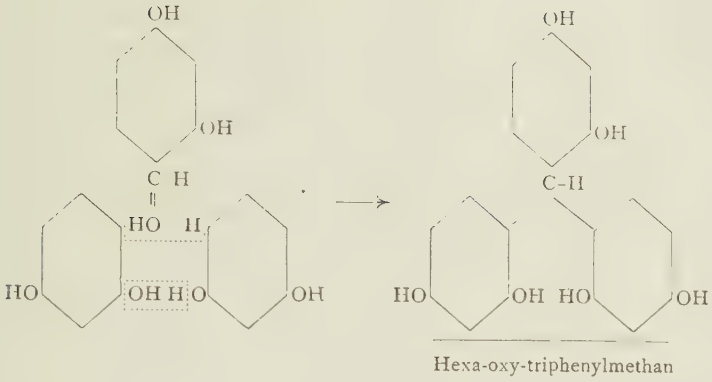


Resacetophenon Resorcin Methyl-oxy-fluoron

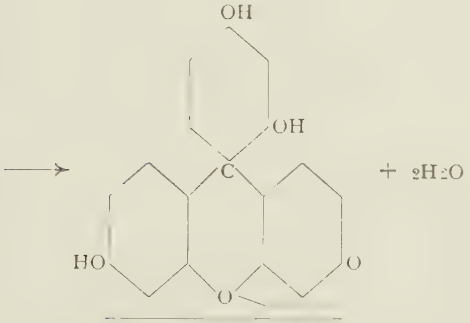


Resorcylaldehyd Resorcin Oxy-fluoron

Resorcylaldehyd und Resorcin zeigen in der Tat sehr grosse Reaktionsfähigkeit, aber auch in diesem Fall verläuft die Reaktion auf andere Weise, indem ein Molekül Resorcylaldehyd mit zwei Molekülen Resorcin reagiert unter Bildung von Hexa-oxy-tri-phenyl-methan. Dieses wandelt sich durch Entziehung eines Moleküles Wasser in das bisher unbekannte Di-Oxy-Resorcinbenzeïn um.



Hexa-oxy-triphenylmethan



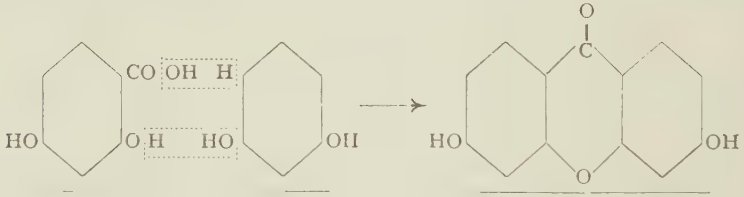
Di-oxy-Resorcinbenzeïn

Die Reaktion verläuft so glatt, dass, wenn man die berechnete Menge Resorcylaldehyd und Resorcin in kaltem Wasser auflöst und wenig konzentrierte Schwefelsäure zugibt, sofort eine intensiv rote Farbe auftritt und ein rotes krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Dieses löst sich in Soda, Ammoniak und Natronlauge spielend leicht auf mit dunkel violett-roter Farbe. Der Körper ist offenbar das hydroxylierte Triphenylmethan.

Verfährt man wie oben beschrieben, mit dem Unterschiede, dass man Eisessig anstatt Wasser als Lösungsmittel benutzt, so tritt die gleiche Reaktion ein; in diesem Fall aber bleibt die Substanz gelöst. Zunächst erhält man dieselbe Farbe mit Alkalien. Kocht man aber die Essiglösung einige Stunden auf dem Sandbad, so erhält man einen Körper, welcher in Alkalien stark grün fluoresziert und rein gelbe Farbe besitzt. Wenn man das offene Produkt mit

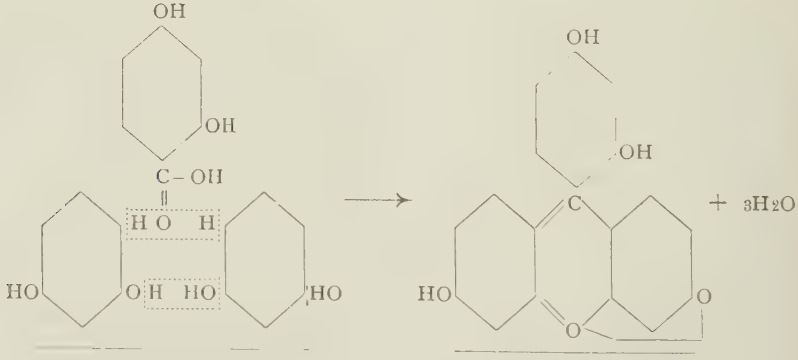
Zinn-Tetra-chlorid erhitzt, so wird der Ring ebenfalls geschlossen und man erhält dieselbe Verbindung. Über die Konstitution dieser beiden Körper kann ich nicht im Zweifel sein, obwohl dieselben nicht analysiert wurden. Die Eigenschaften des zweiten stimmen in jeder Beziehung mit den für ein Resorcinbenzeïn möglichen überein. Es war auch zu erwarten, dass die zwei Hydroxylgruppen in dem am Fundamentalkohlenstoff gebundenen Phenyl keinen grossen Einfluss auf die Eigenschaften ausüben werden.

Ich habe dasselbe Di-oxy-Resorcinbenzeïn auch mittelst einer andern Synthese erhalten, indem Resorcylsäure mit Resorcin zusammengeschmolzen wurde. Wie man aus der nachfolgenden Gleichung sehen kann,sollte eigentlich das 3,6 Di-Oxy-Xanthon entstehen, wenn man ein Molekül Resorcylsäure mit einem Moleküle Resorcin zusammen schmilzt.



β Resorcylsäure Resorcin 3,6 Di-Oxy-Xanthon

Es hat sich jedoch gezeigt, dass in diesem Fall die Carboxylgruppe analog wie die Aldehydgruppe des Resorcilaldehyd mit 2 Molekülen Resorcin unter Bildung des Di-Oxy-Resorcinbenzeïn reagiert.

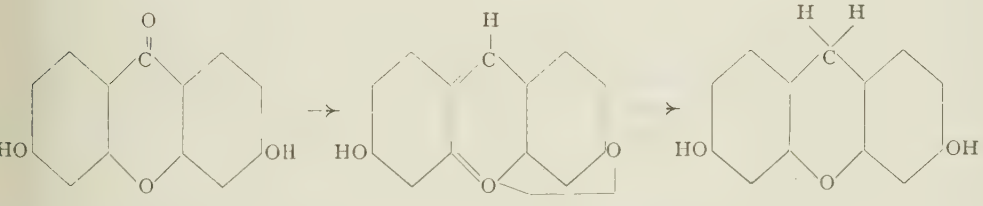


β Resorcylsäure
Resorcin + Resorcin

Di-Oxy-Resorcinbenzeïn

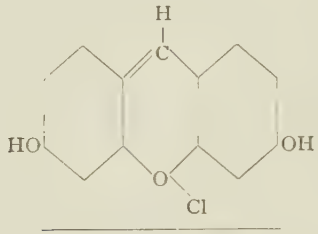
Ich habe zu dieser Darstellung 20 gr Resorcylsäure, 20 gr Resorcin und 15 gr Zinn-Tetra-chlorid drei Stunden auf dem Ölbad auf 165° erhitzt, und die Schmelze unter starkem Umschütteln in viel Wasser gegossen. Beim Stehen wird die ausgeschiedene Masse rot und krystallinisch. Das Produkt wurde abgesaugt, gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Löst man eine Probe der Schmelze in Natronlauge auf, so erhält man eine rote Lösung, welche beim Verdünnen blau-grüne Fluoreszenz zeigt. Es ist möglich, dass bei dieser Arbeitsweise Spuren von 3,6 Hydroxy-Xanthon entstehen, welches wegen der ausserordentlich starken Fluoreszenz in alkalischer Lösung in grösserer Menge vorhanden zu sein scheint, als es wirklich der Fall ist. Es ist mir aber nicht gelungen, das Xanthon aus der Schmelze zu isolieren. Das Hauptprodukt der Reaktion ist zweifellos das Di-oxy-Resorcinbezeïn.

Ich habe das einfachste Oxy-Fluoron schliesslich erhalten durch Reduktion des 3,6 Di-Oxy-Xanthon vermittelst 3 prozentigem Natrium-Amalgam. Gibt man letzteres in der Kälte zu einer wässerigen Suspension von 3,6 Di-Oxy-Xanthon, so löst es sich in der gebildeten Natronlauge sofort auf und man sieht, obwohl nur vorübergehend, die blaue Fluoreszenz des Xanthon. Diese verschwindet aber fast momentan, die Lösung wird dunkel und nimmt eine schöne, grüne Fluoreszenz an. Um sicher zu sein, dass alles Xanthon reduziert ist, muss man überschüssiges Natrium-Amalgam zugeben und die Reduktion ungefähr eine Stunde fortsetzen. Durch diese Behandlung jedoch wird das gebildete Fluoron noch weiter reduziert und die Reduktion geht bis zum Xanthen, wie man aus dem folgenden Schema sehen kann:



Man giesst nun die Flüssigkeit von dem Quecksilber ab, und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wodurch ein Gemisch oder eine Verbindung von Di-Oxy-Xanthen mit Di-oxy-Xanthydrole in Gestalt eines roten pulvrigen Niederschlages ausfällt. Dieser wird in heissem

Eisessig suspendiert und überschüssiges Eisenchlorid hinzugefügt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein fast unlösliches, dunkelrotes, krystallinisches Nebenprodukt aus, welches abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fällt mit gesättigter Kochsalzlösung das Chlorid des 3,6 Di-Oxi-Xanthoniums in gelben nadelförmigen Krystallen aus.



3,3 Di-oxy-Xanthonium-Chlorid

Dieses wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung nachgewaschen, in verdünnter reiner Natriumcarbonatlösung aufgelöst und heiss mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wodurch reines Oxy-fluoron als ziegelrotes, blauschimmerndes feines krystallinisches Pulver fast völlig ausfällt. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Angewandte Substanz	0,1272 gr
Gefunden CO_2	0,3442 gr
Gefunden H_{20}	0,0459 gr

Berechnet für $C_{13}H_8O_3$	Gefunden
C 73,58	73,79
H 3,77	4,01

Oxy-Fluoron färbt sich bei 275° dunkel, ohne zu schmelzen, und ist bei 320° noch nicht geschmolzen. In heissem Wasser ist es etwas mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich, in Alkohol und Benzol auch beim Sieden schwer löslich. Die verdünnten alkalischen Lösungen sind orangegelb und zeigen eine äusserst in-

tensive grüne Fluoreszenz, welche diejenige alkalischer Fluoresceïnlösungen noch zu übertreffen scheint; konzentriertere Lösungen sind orangerot.

Der Körper ist, im ganzen genommen, dem Resorcinbenzeïn sehr ähnlich, oxydiert sich aber in stark alkalischer Lösung besonders in der Wärme ziemlich schnell zu Di-Oxy-Xanthon, während Resorcinbenzeïn hierbei gar nicht verändert wird. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlich-gelb und wird durch Wasserzusatz nicht verändert.

Molekülargewichts-Bestimmungen.[1])

Die Molekülargewichtsbestimmungen von Acet-fluoresceïn, Resorcinbenzeïn und Fluoresceïn habe ich nach der krysoskopischen Methode nach Beckmann ausgeführt. Zu diesem Zweck bediente ich mich eines gewöhnlichen Beckmann'schen Apparates und als Lösungsmittel Phenol, weil alle drei Substanzen darin genügend leicht löslich sind.

Aus Zweckmässigkeitsgründen wurde die gewöhnliche Arbeitsmethode etwas modifiziert und auch eine Korrektur gemacht für die Feuchtigkeit, welche das Phenol aus der Umgebung anzieht.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: Es wurde so viel festes Phenol genommen, dass das innere Rohr des Apparates ungefähr zu vier Fünftel damit gefüllt ist. Nun wurde eine Gefrierpunktsbestimmung gemacht, Thermometer und Rührer herausgenommen, abgeputzt und getrocknet. Sobald das Thermometer herausgenommen war, wurden die zwei Öffnungen des Rohres mit zwei gut passenden Korkstopfen verschlossen, schnell abgekühlt, damit das Phenol wieder fest wurde, das Rohr gut mit einem Lappen getrocknet und gewogen, indem man den Apparat vermittelst eines Platindrahtes an der Wage befestigt. Dann wurde der Stopfen aus der grösseren Öffnung herausgenommen und die vorher zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz aus einem ziemlich langen Kapillar-Rohr durch sanftes Klopfen hineingeschüttet. Es ist zweckmässig, dass das Kapillar-Rohr bis zur Oberfläche des Phenols reicht, denn ein Verlust an Substanz durch Verstäuben wird dadurch ver-

[1]) Herrn M. Strohl, der mir in liebenswürdigster Weise bei diesen Bestimmungen beistand, spreche ich hiemit meinen besten Dank aus.

hindert. Auf diese Weise kann auch kein Material an dem obern Teil des Rohres anhaften, und welches nur mit der grössten Schwierigkeit in das Phenol hineingebracht werden könnte.

Nun wurde das Phenol geschmolzen, indem das Rohr in heisses Wasser hineingetaucht wurde. Bei den ersten Versuchen mit Resorcinbenzëin bemerkte ich, dass sich ziemlich grosse Klumpen des Materials am Boden des Rohres sammelten, obwohl dasselbe vorher möglichst fein gepulvert war. Diese Klumpen waren weder durch Umschütteln noch durch längeres Stehen in Lösung zu bringen. Durch Erhitzen des Wasserbades konnten sie wohl gelöst werden, aber es zeigte sich, dass dieses Vorgehen unpraktisch war, weil die Temperatur des Wassers im äusseren Gefäss und infolgedessen die Temperatur des Phenols bedeutend höher stieg als der Schmelzpunkt des Lösungsmittels. Infolgedessen stieg, als ich das Thermometer, welches schon richtig gestellt war und für die Gefrierpunktsbestimmung des Phenols schon benutzt war, in das heisse Phenol brachte, das Quecksilber zu rasch, und es sammelte sich ein grosser Tropfen in dem obern Teil des Themometers. Durch einfaches Stossen des Thermometers fällt ein Teil dieses Quecksilbers in das Reservoir hinunter und man muss den Versuch von neuem beginnen.

Um die Substanz zu lösen, erwärmte ich daher das Rohr auf der freien Flamme, bis alles gelöst war, was einige Minuten dauerte. Sobald alles in Lösung war, brachte ich das Rohr in Wasser von 43°, also bei etwas höherer Temperatur als der Schmelzpunkt des Phenols und liess es darin, bis das Phenol sich auf die Temperatur des Wassers abgekühlt hatte. Obwohl die Klümpchen Substanz etwas schwierig aufzulösen waren, bleibt doch die ganze Substanz bei dem Gefrierpunkt des Phenols vollständig gelöst. Hierauf wurden das Thermometer und der Rührer wieder in das Phenol hineingebracht. So ist keine Gefahr, dass das Quecksilber heruntertropft, denn die Temperatur ist nur eine Kleinigkeit oberhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels. Man hat auch hierdurch den Vorteil, dass das Phenol viel rascher erstarrt und man bekommt deshalb viel schärfere Ablesungen. Nun wurde das Rohr in das Luftbad des Apparates hineingesetzt und der Versuch wie gewöhnlich ausgeführt.

Wie schon erwähnt, wurden einige Versuche mit Resorcin-Benzein gemacht. Die Zahlen fielen jedoch zu niedrig aus; sie stimmten aber unter einander ganz gut überein. Es ist selbstverständlich, dass diese Verbindungen nicht halb molekülar sein können; die Ursache des Fehlers war also anderswo zu suchen.

Die Fehlerquelle der Bestimmungen fand ich endlich, indem ich eine Reihe von blinden Versuchen mit Phenol allein machte und zwar unter ganz genau denselben Bedingungen, unter welchen man verfahren muss, um die Substanz zu lösen, nämlich Erhitzen auf der freien Flamme, Herausnehmen des Thermometers etc., und ich bemerkte, dass hierdurch das Phenol etwas Feuchtigkeit absorbiert, was bei der eben beschriebenen Behandlung zu erwarten war. Obwohl die angezogene Menge Feuchtigkeit eine sehr geringe ist, genügt sie doch, eine zu grosse Erniedrigung des Gefrierpunktes zu verursachen und daher ein zu kleines Molekülargewicht.

Aus sechs blinden Versuchen, welche gut untereinander stimmten, fand ich 0,11° als Mittel der Erniedrigung, welche durch die Feuchtigkeit hervorgerufen wurde.

Zum Schluss möchte ich erwähnen, dass von dem aus dem Phenol zurückgewonnenen Resorcin-Benzein eine Elementar-Analyse gemacht wurde, um festzustellen, ob vielleicht nicht eine Verbindung zwischen Phenol und Substanz hätte stattfinden können. Die Zahlen, welche hierbei gefunden wurden, zeigen deutlich, dass dies nicht der Fall ist.

Molekülargewichts-Bestimmung des Methyl-Oxy-Fluoron.

Substanz bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Angewandte Substanz 0,3727 gr
Angewandtes Phenol 22,2890 gr

Gefrierpunkt des Phenol	10,38°	Beckmann-Thermom.
» » » + Substanz	9,66°	
Erniedrigung gefunden	0,72°	
Korrektion	0,11°	
Wirkliche Erniedrigung	0,61°	

Konstante des Phenol 74.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
Molgew. 226	203

Molekülargewichts-Bestimmung des Resorcin-Benzeïn.

Substanz bei 120° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Angewandte Substanz 0,3820 gr
Angewandtes Phenol 35,2954 gr

Gefrierpunkt des Phenol		10,40°
» » »	+ Substanz	10,04°
Gefundene Erniedrigung		0,36°
Korrektion		0,11°
Wirkliche Erniedrigung		0,25°

Berechnet für $C_{19}H_{12}O_3$	Gefunden
Molgew. 298	320

Molekülargewichts-Bestimmung des Fluoresceïn.

Substanz bei 140° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Angewandte Substanz 0,2952 gr
Angewandtes Phenol 41,3673 gr

Gefrierpunkt des Phenol		10,41°
» » »	+ Substanz	10,13°
Gefundene Erniedrigung		0,28°
Korrektion		0,11°
Wirkliche Erniedrigung		0,17°

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_5$	Gefunden
Molgew. 332	310

ZWEITER TEIL.

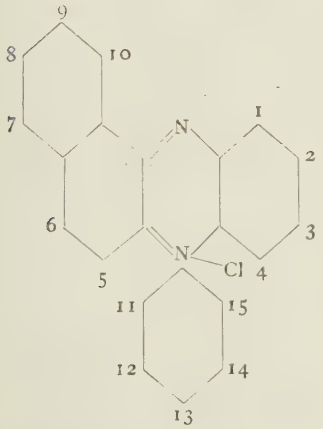
Einige Versuche über die Peri-Derivate des Naphtalins.

Einleitung.

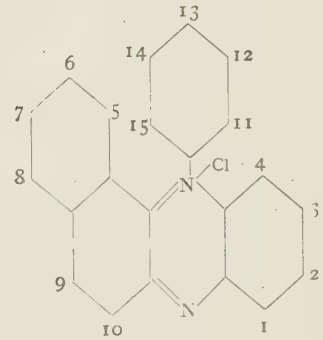
Die Untersuchungen von F. Kehrmann und seinen Schülern haben gezeigt, dass die Stellung der Amino-Gruppe in den Rosindulinfarbstoffen den Charakter derselben ziemlich beeinflusst.

Die verschiedenen Stellungen, welche substituierende Gruppen in dem Moleküle des Phenylnaphtophenazoniums einnehmen können, sind durch die Nummern 1 bis 15 gekennzeichnet, wie unten zu ersehen ist.

1)

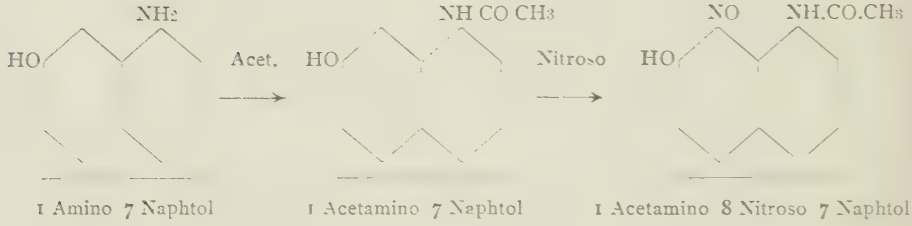


2)

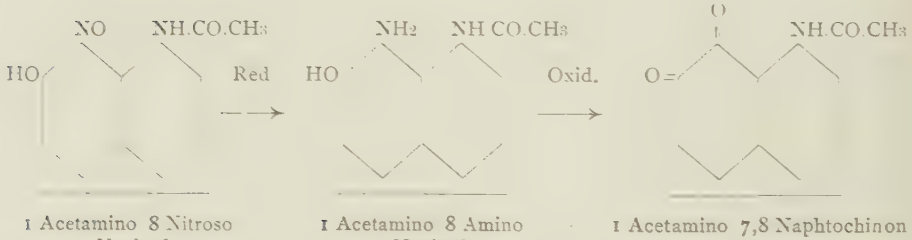


Vor etwa 8 Jahren[1]) haben sich F. Kehrmann und E. Engelke mit Versuchen zur Synthese des 10 Amino-phenyl-naphto-phenazoniums und des 5 Amino-phenyl-iso-naphto-phenazoniums beschäftigt. Als Ausgangsmaterial haben sie sich des 1 Amino 7 Naphtols[2]) bedient.

Durch die folgenden Reaktionen haben sie versucht, das erwünschte Ziel zu erreichen:



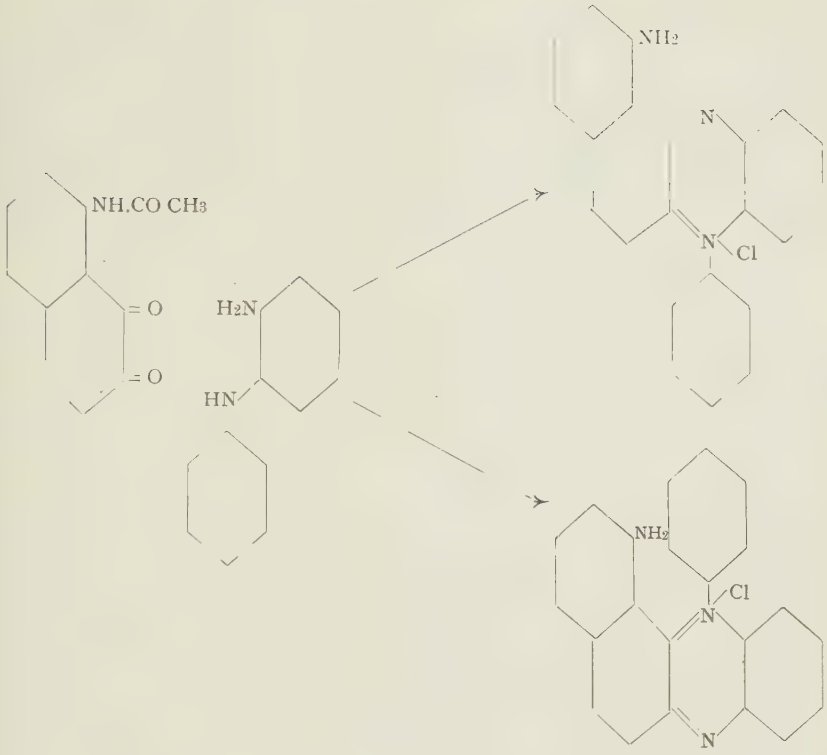
1 Amino 7 Naphtol — 1 Acetamino 7 Naphtol — 1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol



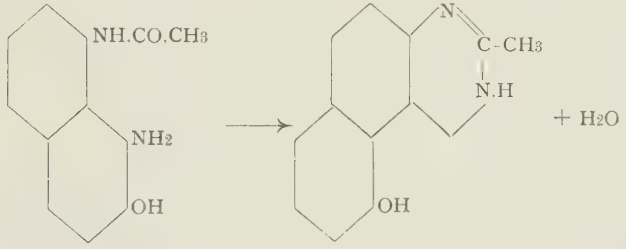
1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol — 1 Acetamino 8 Amino 7 Naphtol — 1 Acetamino 7,8 Naphtochinon

[1]) E. F. Engelke Thèse de Docteur, Genf 1902.

[2]) Leopold Cassella & Co.



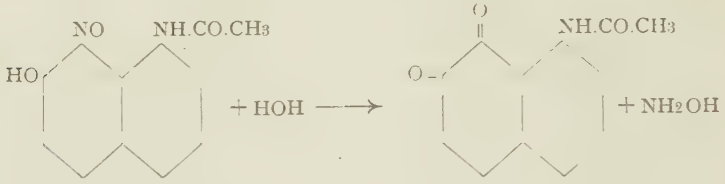
Sie haben jedoch gefunden, dass wenn man das 1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol mit reduzierenden Mitteln behandelt, das entsprechende Amin nicht zu erhalten ist, sondern dass die Reaktion unter Perimidin[1])-Ringschliessung in einer ganz andern Richtung verläuft. Nach der Annahme von Kehrman und Engelke könnte die Reaktion möglicherweise wie unten gezeigt stattfinden.



[1]) Bezügl. Nomenklatur vergl. Franz Sachs, Chem. Ztg. 30. 9. 1908.

Obengenannte Forscher sahen sich daher gezwungen, ihren erstgehabten Gedanken aufzugeben und beschäftigten sich etwas näher mit dem unerwarteten Körper, wobei sie bei der Oxydation desselben auf eine interessante noch unbekannte Körperklasse stiessen.

Sie haben weitere Versuche angestellt, den Nitrosokörper durch Einwirkung verdünnter Mineralsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin in das erwünschte Chinon zu verwandeln. Die Reaktion sollte folgendermassen stattfinden:



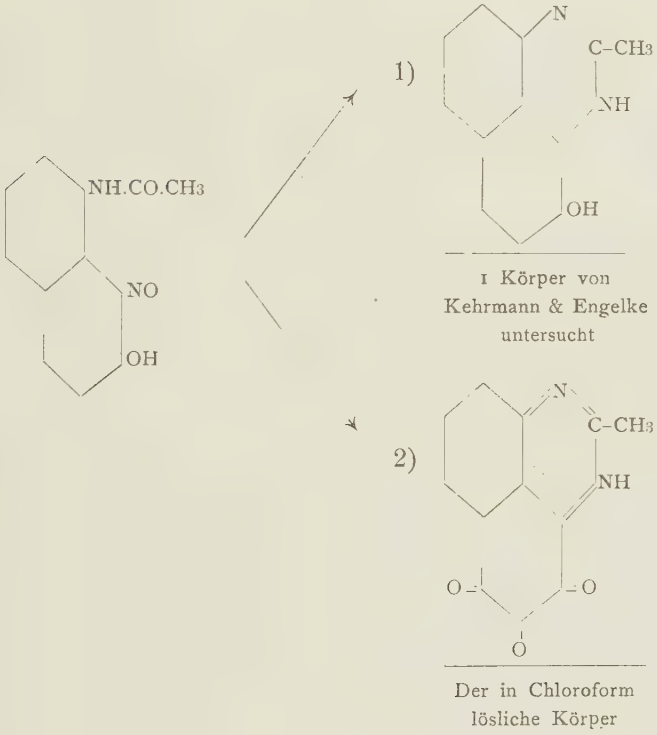
Aber auch in diesem Fall verläuft die Reaktion anders. Lässt man zum Beispiel den Nikrosokörper längere Zeit in Berührung mit irgend einer Mineralsäure stehen, so entstehen 2 ganz verschiedene Substanzen, von denen keine das gesuchte Chinon ist. Die 2 Körper lassen sich sehr leicht vermittelst Chloroform trennen. Die Aufklärung der Konstitution des einen in Chloroform löslichen Körpers ist Kehrmann und Engelke nicht gelungen, während der in Chloroform unlösliche als ein durch Reduktion entstandener Perimidin-Körper erkannt wurde.

Auf Veranlassung von Prof. Kehrmann habe ich das Studium des in Chloroform löslichen Körpers unternommen. Die Bildung dieses Körpers ist eine so äusserst einfache und glatte, dass man sich sehr leicht beliebige Mengen desselben darstellen kann. Dass er Chinon-Charakter besitzt ist nicht zu bezweifeln, denn er liefert mit o-Diaminen sehr schön krystallisierte Kondensationsprodukte, welche analysiert wurden, und deren Eigenschaften in dem experimentellen Teil beschrieben sind. Mit andern Reagentien ähnlicher Natur scheint der Körper nicht zu reagieren. Dieser Körper gehört ebenfalls zu einer bisher unbekannten Körperklasse, deren Eigenschaften noch nicht bekannt sind.

Die Verbindung krystallisiert in wunderschönen langen roten Nadeln, welche durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. Mit Säuren und Alkalien liefert sie schöne Farbenreaktionen. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine intensiv violette Farbe, welche

beim Verdünnen mit Wasser hellgelb wird. Alkalien geben ebenfalls schöne violette Färbungen, welche beim Verdünnen mit Wasser beständig sind.

Der Körper besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Konstitution und entsteht wie unten ersichtlich ist.



1 Körper von Kehrmann & Engelke untersucht

Der in Chloroform lösliche Körper

EXPERIMENTELLER TEIL.

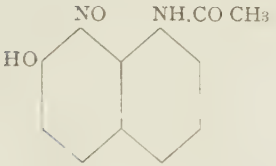
Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des soeben beschriebenen Körpers diente das auch von Kehrmann und Engelke benützte 1 Amino 7 Naphtol. Anstatt das Ausgangsmaterial selbst zu reinigen, habe ich jedoch das technische Produkt acetyliert. Diese Methode ist viel einfacher und in Bezug auf die Ausbeute etwas vorteilhafter.

1 Acetamino 7 Naphtol.

Zur Darstellung dieses Acetylderivates wurde etwa 4 mal soviel Essigsäureanhydrid als Substanz genommen. Letztere wurde zuerst fein zerrieben und in einen vorher abgekühlten Erlenmeyer von passender Grösse gebracht. Hierauf giesst man das Essigsäureanhydrid, ebenfalls stark abgekühlt, auf einmal zu der Substanz unter starkem Umschütteln. Zuerst löst sich die Substanz in dem Essigsäureanhydrid vollständig auf, aber nach etwa halbstündigem Stehen scheiden sich dunkelbraune Krystalle des Acetylkörpers aus. Man lässt sie am besten noch ungefähr eine Stunde stehen und filtriert dann an der Saugpumpe ab.

Die so erhaltenen Krystalle wurden folgendermassen behandelt: Zuerst wurden sie in einem Kolben in nicht zu viel destilliertem Wasser suspendiert und dann vorsichtig erhitzt bis zu beginnendem Sieden. Die Lösung wird hierauf filtriert und abgekühlt, wobei sich die Substanz ausscheidet, der Schmutz dagegen meistenteils gelöst bleibt. Die Laugen werden konzentriert und dies wird so oft wiederholt, bis sich beim Erkalten der Lösung keine Substanz mehr ausscheidet. Das so erhaltene Produkt bildet hellgraue, fast farblose Krystalle und ist genügend rein zur weiteren Verarbeitung.

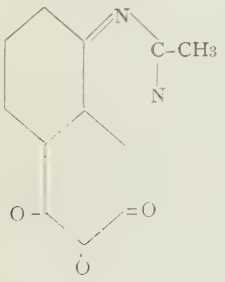
1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol.



Zur Darstellung des Isonitrosoderivates wurde für je ein Gramm fein zerriebenes 1 Acetamino 7 Naphtol 0,5 gr Na NO_2 gebraucht. In einem ziemlich grossen Erlenmeyer wurde die Substanz in sehr viel Wasser suspendiert und durch Hineingeben von Eis gut gekühlt. Alsdann wird soviel Natronlauge zugegeben, dass die Substanz vollständig in Lösung geht. Ist dies geschehen, so wird die gewogene Menge Natriumnitrit und dann die nötige Menge einer 4 prozentigen Lösung von reiner Schwefelsäure zugegeben. Es erwies sich als zweckmässig, die Lösung möglichst ruhig sich selbst zu überlassen, denn dadurch wird die Bildung einer gummiartigen, amorphen Masse vermieden.

Sollte letzteres trotz aller Vorsicht doch eintreten, so muss noch einmal in Natronlauge, wie oben beschrieben, gelöst werden. Dieses Mal gibt man 0,25 gr Natron-Nitrit für jedes Gramm angewandte Substanz zu und hierauf soviel verdünnte Schwefelsäurelösung, dass die Reaktion deutlich sauer ist. Der Niederschlag wird dann an der Saugpumpe abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Es ist nicht nötig den Niederschlag zu trocknen, wenn man die Substanz sofort weiter verarbeiten will. Es darf jedoch in nassem Zustand nicht zu lange Zeit stehen gelassen werden, denn es bleiben immer Spuren von Säure darin, welche die Substanz angreifen.

Einwirkung von Salzsäure auf 1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol.



Die Reaktion, nach welcher sich diese Verbindung bilden dürfte, ist schon in der Einleitung angegeben worden. Die Art der Einwirkung von Salzsäure auf 1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol ist höchst merkwürdig, und es scheint, dass sie vollständig unabhängig von der Säure ist, so lange letztere eine Mineralsäure ist. Es wurden ebenso gute Resultate mit Schwefelsänre als mit Salzsäure erhalten.

Das Nitroso-Derivat wurde mit einer 25 %igen Lösung von chemisch reiner Salzsäure übergossen und das Gemisch ungefähr 2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollständig beendet. Der hellgelbe Niederschlag des Nitroso-Körpers wird nach und nach dunkel und krystallinisch. Ist dies so weit, so werden die dunkelbraunen Krystalle abgesaugt und mit wenig 25 %iger Salzsäure-Lösung nachgewaschen. In diesem Lösungsmittel sind sie sehr wenig löslich. Der Rückstand wurde hierauf an der Luft getrocknet.

Wie schon erwähnt, entstehen 2 Körper durch diese Reaktion, welche ganz verschiedene Eigenschaften besitzen. Der eine ist ein hellgelbes Pulver, der andere dagegen bildet sehr schöne lange rote Nadeln. Infolge der verschiedenen Löslichkeit der 2 Substanzen in Chloroform kann man sie sehr leicht quantitativ trennen, indem man das Gemisch so lange mit dem betreffenden Lösungsmittel auszieht, bis dieses nicht mehr gefärbt ist. Das Chloroform wird hierauf teilweise abdestilliert und der Rest an der Luft verdunsten gelassen. Es bleibt eine dunkelrote krystallinische Masse zurück. Der Rückstand wurde einmal aus einem Gemisch von 3 Teilen absoluten Akohol und 1 Teil Benzol umkrystallisiert; dabei wurde die Substanz in ganz reinem Zustande erhalten. Nadeln SP bei 212°. Bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen, wurden folgende Zahlen erhalten:

Elementar-Analyse.

Angewandte Substanz	0,1960 gr
Gef. CO_2	0,4575 „
„ H_2O	0,0540 „

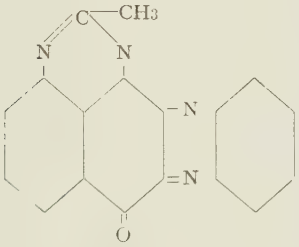
Ber. für $C_{12}H_6O_3N_2$	Gef.
C = 63.71	C = 63.67
H = 2.65	H = 3.06

Stickstoff-Analyse.

Angewandte Substanz	0,2130 gr
No. CC N Gef.	24.2
Barometer	751 MM
Temp. der Lauge	25°

Ber. N fü $C_{12}H_6O_3N_2$	Gef.
N = 12.39 %	N = 12.36 %

Ortho-Phenylen-Diamin-Kondensation.



Zur Darstellung dieser Verbindung geht man am besten von einem Moleküle des oben beschriebenen Chinons und 1 1/4 Molekülen Ortho-Phenylen-Diamin aus. Das Chinon wird zuerst in wenig Eisessig aufgelöst und in eine wässrige Lösung der nötigen Menge Ortho-Phenylen-Diamin eingetragen. Dabei scheidet sich ein Teil der Substanz aus, aber durch etwa 15 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad geht alles wieder in Lösung, und beim Abkühlen scheiden sich dunkelbraune Krystalle der neuen Verbindung aus. Sie werden abgesaugt und im Luftbad vollständig getrocknet. Sobald die Substanz absolut trocken ist, wird sie mit Nitro-Benzol ausgezogen. Etwa dreimaliges Ausziehen ist nötig, um die Hauptmenge der Substanz in Lösung zu bringen. Beim Erkalten der Nitrobenzollösung scheidet sich die Substanz in Form von grossen hellbraunen Krystallen aus.

Die Krystalle wurden hierauf abfiltriert, mit Äther gut nachgewaschen und bei 145° getrocknet. Sie schmelzen noch nicht bei 340°.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

Angewandte Substanz	0,2055 gr
Gef. CO_2	0,5493 „
„ H_2O	0,0943 „

Ber. für $C_{18}H_{10}N_4O$	Gef.
C = 72.97 %	C = 72.87 %
H = 3.37 %	H = 3.54 %

Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate obiger Untersuchungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

1. Das von Möhlau und Koch erhaltene und Acetaldehydfluoron genannte Produkt ist identisch mit dem seit mehreren Jahren bekannten Acetfluorescein von Nencki und Sieber.

2. Die Formel, welche Nencki und Sieber dem Acetfluorescein zugeschrieben haben, ist unrichtig; im übrigen aber haben sie die Eigenschaften des Körpers vollständig richtig beschrieben.

3. Eine neue Darstellungsmethode für Oxy-Methyl-Fluoron, welche sehr glatt geht, und welche in bezug auf die Ausbeute sehr vorteilhaft ist.

4. Nach den Vorschriften von Möhlau und Koch ist es unmöglich, das einfachste Oxy-Fluoron darzustellen. Man erhält hingegen ein Gemisch, welches fluoreszierende Körper enthält, aus welchem aber reines Oxy-Fluoron nicht zu isolieren ist, und welches ausser der Fluoreszenz, keine seiner Eigenschaften besitzt.

5. Das Oxy-Fluoron wurde in dieser Arbeit zum erstenmal rein dargestellt und seine Eigenschaften beschrieben.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-Oxy-Fluoron tritt die Iso-Nitrosogruppe in die Methylgruppe ein. Durch Behandlung dieses Körpers mit konzentrieter Natronlauge wird Blausäure quantitativ abgespalten.

7. Eine neue und bequeme Darstellungsweise des 3,6 Di-Oxy-Xanthons, welche diese bisher wenig untersuchte Substanz in grösserer Menge zugänglich macht.

8. Es entstehen durch Behandlung des Methyl-Oxy-Fluorons mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat ungefähr gleiche

Teile Di-acetyl-methyl-oxy-fluoron und Di-acetyl-di-oxy-Xanthon. Das letztere entsteht durch Wegoxydieren der CH_3 Gruppe.

9. Ein Beweis, dass die Fluoronverbindungen Chinoid-Struktur besitzen.

10. Durch Einwirkung von einem Moleküle B. Resorcylsäure auf ein Molekül Resorcin entsteht kein 3,6 Di-Oxy-Xanthon, wie man eigentlich erwarten sollte, sondern die Reaktion verläuft in einer anderen Richtung, indem 1 Molekül Resorcylsäure mit 2 Molekülen Resorcin reagiert unter Bildung eines bisher unbekannten Di-oxy-resorcinbenzeïns.

11. 1 Molekül Resorcylaldehyd reagiert äusserst leicht mit 2 Molekülen Resorcin unter Bildung desselben Di-oxy-resorcinbenzeïns, indem zuerst ein offenes Tri-phenyl-methanderivat entsteht.

12. Resacetëin gehört aller Wahrscheinlichkeit nach zu der Fluoronreihe und besitzt eine sehr ähnliche Konstitution wie Methyl-Oxy-Fluoron.

13. Kryoskopische Molekülargewichtsbestimmungen von Methyl-Oxy-Fluoron, Resorcinbenzeïn und Fluorescëin beweisen, dass diese Verbindungen einfaches Molekülargewicht haben.

II. Teil.

14. Durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf 1 Acetamino 8 Nitroso 7 Naphtol entstehen 2 Körper, welche man vermittelst Chloroform trennen kann. Der eine ist ein Perimidinderivat, welches von Kehrmann und Engelke untersucht worden ist. Der zweite ist ebenfalls eine Perimidin-Verbindung, welche gleichzeitig ein Vertreter einer bisher neuen Körperklasse ist.

15. Mit Ortho-Phenylendiamin gibt er ein schön krystallisiertes Kondensationsprodukt, ein Beweis, dass er Chinonstruktur besitzt. Obwohl seine Konstitution aller Wahrscheinlichkeit nach festgestellt erscheint, ist sein weiteres Studium aufgegeben worden, wegen der Schwierigkeiten, mit welcher die Darstellung seiner Derivate verbunden ist.

Mein Kollege, Herr Dr. Jules Demant, hatte die Liebenswürdigkeit, die Korrektur der vorliegenden Arbeit zu ubernehmen. Ich spreche ihm an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

CURRICULUM VITÆ.

Ich Unterzeichneter, Samuel Mansfield Jones von North Adams, Massachusetts, U. S. A., bin in der obengenannten Stadt am 12. November 1886 als Sohn des verstorbenen Fabrikanten, Charles Henry Jones und dessen Ehefrau, Anna Elizabeth, geb. Mansfield, geboren. Ich besuchte die Primarschule und das Gymnasium meiner Heimat, und bestand nach 13jährigem Studium die Maturitätsprüfung, 1905.

Im Herbst desselben Jahres trat ich in die Chemische Abteilung des Institutes Pennsylvania School of Industrial Art in Philadelphia ein, wo ich drei Jahre lang studierte, und hierauf das Diplom erwarb. Während der Ferien und in der Zwischenzeit arbeitete ich in den Arnold Print Works in North Adams, wo ich mich mit den verschiedenen Zweigen der Baumwolledruckerei praktisch vertraut gemacht habe.

Nach Beendigung meiner amerikanischen Studien, wandte ich mich nach Mülhausen i. E, wo ich drei Semester studiete. Hier wurde ich als Privatassistent von Herrn Prof. F. Kehrmann angestellt, unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte.

Zwei Semester war ich an der Universität Basel immatrikuliert. An dieser Hochschule machte ich das Mineralogische Praktikum unter Leitung von Herrn Prof. Carl Schmidt, und das Physikalische Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. Aug. Hagenbach durch. Gleichzeitig besuchte ich die Vorlesungen des letztern Professors. Zur Zeit bin ich als Chemiker bei der Société de la Manufacture d'Indiennes, Emile Zundel, in Moskau, Russland, angestellt.

SAMUEL MANSFIELD JONES.